

① RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

⑪ N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 827 160

⑫ N° d'enregistrement national : **01 09498**

⑮ Int Cl⁷ : A 61 K 7/02

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑲ Date de dépôt : 16.07.01.

⑳ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 17.01.03 Bulletin 03/03.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : *L'OREAL Société anonyme — FR.*

⑦② Inventeur(s) : TOURNILHAC FLORENCE et TOUMI
BEATRICE.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : L'OREAL.

⑤④ COMPOSITION COSMETIQUE COMPRENANT UNE DISPERSION DE PARTICULES.

⑤⑦ L'invention se rapporte à une composition cosmétique
de maquillage et/ ou de soin des fibres kératiniques et/ou de
la peau, comprenant au moins une dispersion de particules
comprenant une phase de type souple au moins en partie
externe comportant au moins un polymère souple, de tem-
pérature de transition vitreuse inférieure ou égale à 60°C et
une phase de type rigide au moins en partie interne qui est
un matériau cristallin ou semi-cristallin, fonctionnalisé, de
point de fusion supérieur à 40°C et qui est tel que le polymè-
re souple est fixé au moins partiellement par greffage chimi-
que sur ladite phase. Elle se rapporte aussi à l'utilisation
d'une telle dispersion de particules pour améliorer le confort
et la tenue des compositions cosmétiques en comprenant.

FR 2 827 160 - A1



La présente invention se rapporte à une composition cosmétique de maquillage et/ou de soin des fibres kératiniques et/ou de la peau comprenant au moins une dispersion de particules comprenant une phase de type souple au moins en partie externe à base de polymère souple, et une phase de type rigide au moins en partie interne qui est un matériau fonctionnalisé, cristallin ou semi-cristallin. Plus spécialement, l'invention concerne l'utilisation d'au moins une dispersion de particules comprenant une phase au moins en partie externe à base de polymère souple, et une phase au moins en partie interne de type rigide qui est un matériau fonctionnalisé, cristallin ou semi-cristallin, dans une composition cosmétique pour améliorer la tenue et le confort d'un dépôt de ladite composition, appliqué sur les matières kératiniques.

L'introduction de composés filmogènes dans les compositions cosmétiques, tel que décrit par exemple dans EP-A-0.775.483, en dispersion en phase aqueuse, permet d'augmenter la tenue des produits, mais souvent au détriment du confort, et ceci le plus souvent de manière rédhibitoire pour les utilisateurs. Ces problèmes de confort sont en partie liés aux propriétés mécaniques des dépôts obtenus sur la peau. En effet, les compositions cosmétiques contenant des composés filmogènes créent souvent, lors du séchage sur la peau, des sensations de tiraillement désagréables pour les utilisateurs. De plus, il peut arriver que la rigidité propre des composés filmogènes, lorsque le film est formé sur la peau, soit trop importante, ce qui donne une sensation désagréable de masque lors des mouvements par exemple du visage.

Dans le cas de dispersions en milieu non-aqueux, la demande de brevet EP-A-0.987.012 décrit une amélioration en ce que, pour améliorer les propriétés cosmétiques de non-transfert par rapport aux compositions de la demande de brevet EP-A-0.749.747, on a stabilisé les particules de polymères en dispersion en surface, par le moyen d'un stabilisant qui peut être un polymère séquencé, un polymère greffé par des chaînes pendantes, ou un polymère statistique, seul ou en mélange. Mais le stabilisant se retrouve en solution lors du stockage de la composition dans le pot ou lors de l'utilisation, ce qui pose des problèmes d'homogénéité et donc de stabilité des compositions qui en comprennent.

Par ailleurs, si l'on privilégie la tenue du film, par l'utilisation d'un composé filmogène formant un film particulièrement souple, il se produit le risque non négligeable que la composition cosmétique contenant un tel filmogène soit collante, et donc d'usage cosmétique mal aisé, par exemple par l'apparition d'un phénomène de collage superficiel lors de l'application sur la peau.

Il subsiste donc le besoin de compositions alliant tenue et confort, stables, pouvant être appliquées sur la peau ou sur les lèvres.

L'invention a justement pour objet une composition cosmétique de maquillage et/ou de soin des fibres kératiniques et/ou de la peau (y compris les muqueuses telles que les lèvres), comprenant une dispersion de particules comprenant au moins une phase de type souple au moins en partie externe comportant au moins un polymère souple, de température de transition vitreuse inférieure ou égale à 60°C, de préférence inférieure ou égale à 45°C, et au moins une phase de type rigide au moins en partie interne qui est un matériau cristallin ou semi-cristallin, fonctionnalisé, de point de fusion supérieur à 40°C, de préférence supérieure à 60°C, et qui est tel que le polymère souple est fixé au moins partiellement par greffage chimique sur ladite phase de type rigide.

Par « température de transition vitreuse », on entend la température à laquelle le matériau passe d'un état solide à un état caoutchoutique. Elle est mesurée par un changement de chaleur spécifique ou un changement de volume du matériau observé. L'analyse thermique différentielle (dite méthode DTA, pour « Differential Thermal Analysis ») et la Calorimétrie différentielle (dite méthode DSC, pour « Differential Scanning Calorimetry ») sont des méthodes pour mesurer une telle température de transition vitreuse, et donnent des résultats sensiblement identiques. Ainsi, la température de transition vitreuse est une donnée mesurée, par exemple à partir de mesure en DSC, selon la norme ASTM D3418-97. De plus, en définissant le polymère par une température de transition vitreuse, on entend que le polymère peut posséder des hétérogénéités de microstructure mais que son comportement est globalement proche de celui de la phase du polymère présentant cette transition vitreuse.

De façon surprenante, le demandeur a trouvé que l'application de telles compositions conduisait à un dépôt ayant des propriétés cosmétiques remarquables. En particulier, de telles compositions sont confortables à l'application, et tiennent remarquablement bien. Elles ne présentent pas de collant superficiel et ont de très bonnes qualités mécaniques une fois appliquée sur la peau, après séchage. En outre, elles sont stables, c'est-à-dire qu'il n'y a pas décomposition dans deux phases l'une par rapport à l'autre, avec apparition dans le conditionnement ou lors de l'application ou suite à l'application, de zones hétérogènes.

L'avantage de telles compositions est en outre de posséder des propriétés d'absence de migration et de « non-transfert ». Par "migration", on entend un débordement de la composition en dehors du tracé initial. En effet, une migration importante d'une composition cosmétique, et en général de la phase grasse liquide éventuellement présente dans ladite composition, en particulier lorsqu'elle est chargée de matières colorantes, conduit à un effet inesthétique autour de la zone d'application, par exemple autour des lèvres et des yeux, accentuant particulièrement les rides et les ridules. La composition selon l'invention permet donc de limiter, notamment dans les régions chaudes et humides, la migration d'une partie de la composition dans les rides et ridules, après dépôt sur la peau ou les lèvres. De plus, la composition cosmétique, notamment de maquillage ou de soin, selon l'invention ne transfère pratiquement pas, c'est-à-dire qu'elle ne se dépose pratiquement pas, en laissant des traces, sur certains supports avec lesquels elle peut être mise en contact, et notamment un verre, un vêtement ou la peau. Par suite, l'utilisateur n'a pas à renouveler régulièrement l'application de la composition notamment de fond de teint ou de rouge à lèvres, et il n'a pas à supporter l'apparition de ces traces inacceptables, par exemple sur les cols de chemisier.

L'invention s'applique aux produits de maquillage des lèvres, comme les produits à lèvres tels que les rouges à lèvres et les crayons à lèvres. L'invention s'applique aussi aux produits de soin et/ou de traitement du visage et/ou du corps, c'est-à-dire de la peau, y compris du cuir chevelu, et des lèvres, comme les produits de soin du visage ou du corps humain. L'invention s'applique encore aux produits de maquillage de la peau, aussi bien du visage que du corps humain, comme les fonds de teints, les produits anti-cernes, les fards à paupières, les fards à joues et les produits de tatouage éphémère. Enfin, l'invention s'applique aux produits d'hygiène corporelle comme les déodorants, les shampooings et les après-shampooings, aux produits de maquillage des yeux comme les eye-liners et les crayons, ainsi qu'aux produits de soin et de maquillage des fibres kératiniques comme les cheveux, les cils et les sourcils, tels que les mascaras.

Dans un mode de réalisation de l'invention, lesdites particules à phases de type rigide et de type souple sont filmogènes, et alors elles peuvent former un film généralement aux environs de 30°C, c'est-à-dire qu'elles ont une MFFT (pour « minimum film-forming temperature », température minimum de formation de film), inférieure ou égale à environ 30°C, de préférence à environ 25°C.

La filmification à température ambiante des particules selon l'invention peut nécessiter, la présence d'au moins un agent de coalescence ou d'au moins un plastifiant dans la composition cosmétique de soin et/ou de maquillage selon l'invention, ainsi qu'il est connu de l'homme du métier. Un tel plastifiant est généralement un composé organique volatil qui reste dans la composition lors de l'utilisation et la formation du film. Un tel agent de coalescence est généralement un composé organique volatil qui s'évapore lors de l'utilisation et la formation du film.

Selon un tel mode de réalisation, le film obtenu après séchage de la composition, généralement à l'étalement pour une composition cosmétique, est tel qu'il a une contrainte maximale en traction (pour un % d'élongation inférieur à 100%) inférieure ou égale à environ 10MPa, de préférence inférieure ou égale à environ 5MPa. La contrainte maximale en traction peut être déterminée lors d'essais de traction tels que décrits dans la norme ASTM D638-99, par exemple sur une éprouvette haltère (de type IV d'après la norme) à une vitesse de 50 mm/min. Les éprouvettes sont découpées dans des films d'épaisseur d'environ 100 µm. Selon cette norme, pour réaliser un film, on coule les dispersions dans une matrice téflonnée, on les laisse sécher à une température égale à 25°C pour que le milieu volatil s'évapore et l'on récupère le film formé. Les essais sont préférentiellement réalisés sur des films ayant subi au moins 24 h de séchage à température ambiante (25°C) et à humidité ambiante (50%).

Un tel film ne présente pas de collant superficiel, c'est-à-dire que, après contact entre le doigt et la surface du film, on ne ressent pas une impression de collant de la surface lorsqu'on rompt le contact avec celle-ci en soulevant le doigt, à la différence de ce que l'on peut ressentir après contact avec une face adhésive par exemple d'un ruban adhésif.

De préférence, le polymère souple est notamment choisi parmi les polymères séquencés et/ou statistiques. Par « polymères séquencés et/ou statistiques », on entend des polymères dont la répartition des monomères sur la chaîne principale ou les chaînons pendants est séquencée (blocs) et/ou statistique. De tels polymères peuvent être des polyacryliques, des polyméthacryliques, des polysiloxanes et notamment des polydiméthyl siloxanes (PDMS), des polyamides, des polyuréthanes, des polyoléfines notamment des polyisoprènes, polybutadiènes, polyisobutylènes (PIB), des polyesters, des polyvinyléthers, des polyvinylthioéthers, des polyoxydes et leurs associations. Par « associations », on entend les copolymères pouvant être formés à partir des monomères conduisant à la formation desdits polymères, que ces copolymères soient séquencés (blocs) ou statistiques.

La phase de type rigide est un matériau organique ou minéral. Un tel greffage chimique permet, par l'établissement de liaisons covalentes, de stabiliser le lien entre la phase de type rigide et la phase de type souple.

Par « fonctionnalisé », on entend que la surface des zones cristallines en contact avec le polymère souple doit posséder des fonctions réactives afin de créer des liaisons covalentes. Cela peut se faire de façon connue par l'homme du métier. Comme exemple de fonctions réactives, on peut citer des fonctions acides ou basiques, par exemple des

fonctions aminées, sur les surfaces minérales, ou des doubles liaisons réactives sur des polymères (semi-)cristallins.

- 5 Par « température de fusion », on entend la température à laquelle le matériau passe d'un état solide à un état liquide ou partiellement gazeux. Elle se traduit par un pic endothermique observable en analyse thermique différentielle (dite méthode DTA, pour « Differential Thermal Analysis ») ou en Calorimétrie différentielle (dite méthode DSC, pour « Differential Scanning Calorimetry »), qui sont des méthodes pour mesurer une telle température de fusion, et qui donnent des résultats sensiblement identiques. Ainsi,
- 10 la température de fusion est une donnée mesurée, par exemple à partir de mesure en DSC, selon la norme ASTM E794-98. Dans le cas de matériaux minéraux, la mesure se fait dans une cellule ATD haute température spécifique. De plus, en définissant le matériau par une température de fusion, on entend que son comportement est globalement proche de celui d'un matériau présentant cette température de fusion.
- 15 Les particules ont généralement une taille de 1 nm à 10 µm, de préférence de 10 nm à 1 µm mesurée par exemple par un appareil de type Brookhaven BI-90 qui emploie la technique de diffusion de la lumière.
- 20 La proportion de phase de type souple par rapport à la phase de type rigide, dans les particules selon l'invention, est généralement telle que la phase de type souple représente au moins 1%, de préférence au moins 5%, et de façon encore plus préférée au moins 10%, voire 25%, et jusqu'à 99,999%, en volume par rapport au volume total de la particule.
- 25 Dans tous les cas, la phase de type rigide et la phase de type souple sont incompatibles, c'est-à-dire qu'elles peuvent être distinguées en utilisant les techniques bien connues de l'homme du métier, telle que par exemple la microscopie électronique.
- 30 La morphologies des phases au sein des particules dispersées peut être, par exemple, de type cœur-écorce, avec des parties d'écorce entourant complètement le cœur, mais aussi cœur-écorce avec une multiplicité de cœurs, ou un réseau interpénétrant de phases. Ce qui est essentiel, c'est que la phase de type rigide soit au moins en partie, de préférence en majeure partie, interne, et que la phase de type souple soit au moins en
- 35 partie, de préférence en majeure partie, externe.
- Les particules selon l'invention, appelées aussi particules composites ou multiphasées, sont des particules non homogènes, présentant des structures potentiellement très diversifiées. Elles sont préparées par des séries de polymérisation consécutives, avec différents types de monomères. Les particules d'une première famille de monomères
- 40 sont généralement préparées en une étape séparée, ou formées in situ par polymérisation. Ensuite ou en même temps, au moins une autre famille d'autres monomères sont polymérisés au cours d'au moins une étape supplémentaire de polymérisation. Les particules ainsi formées ont au moins une structure au moins en
- 45 partie interne, ou en noyau, et au moins une structure au moins en partie externe, ou en écorce. La formation d'une structure hétérogène « multicouches » est ainsi possible. Une grande variété de morphologies peut en découler, du type cœur-écorce, mais aussi par exemple avec des inclusions fragmentées de la phase de type rigide dans la phase de type souple. Selon l'invention, il est essentiel que la structure en phase de type souple au
- 50 moins en partie externe soit plus souple que la structure en phase de type rigide au moins en partie interne.

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, la composition selon l'invention est telle que la dispersion de particules est une dispersion en milieu hydrophile. De préférence une telle dispersion est une dispersion aqueuse, c'est-à-dire une dispersion dans un milieu aqueux constitué majoritairement d'eau, et de préférence pratiquement
5 totalement d'eau. Dans ce cas, les particules ont généralement été préparées par au moins une polymérisation en émulsion, en phase continue essentiellement aqueuse, à partir d'initiateurs de réaction, tels que des initiateurs photochimiques ou thermiques, pour une polymérisation le plus souvent radicalaire. Les additifs généralement présents pour une telle préparation peuvent être des stabilisants, des agents de transfert de
10 chaîne, et/ou des catalyseurs.

Dans le cas préféré de l'invention tel que la dispersion de particules est une dispersion aqueuse, on parle alors de latex ou pseudo-latex. Par « latex », on entend une dispersion aqueuse de particules de polymères telle que l'on peut l'obtenir par polymérisation en
15 émulsion d'au moins un monomère. Les latex ont généralement d'avoir une température minimum de filmification, ou MFFT, la plus basse possible. Comme explicité ci-dessus, la MFFT est la plus basse température à laquelle les particules forment un film continu, après évaporation de l'eau dans le cas présent.

Dans un autre mode de réalisation préféré de l'invention, la composition selon l'invention est telle que la dispersion de particules est une dispersion en milieu lipophile, c'est-à-dire « non aqueux ». On parle dans ce cas de « non aqueous dispersion polymers », ou NAD. Dans ce cas, les particules ont généralement été préparées par au moins une
20 polymérisation en solution, en milieu solvant ou organique, à partir d'initiateurs de réaction, tels que des initiateurs thermiques à radical libre, pour une polymérisation essentiellement radicalaire. La phase solvant choisie doit permettre de solubiliser les monomères mais ne doit plus être solvant du polymère final, qui se retrouve en dispersion. Les composés généralement présents pour une telle préparation peuvent être
25 des stabilisants, des agents de transfert de chaîne, et/ou des catalyseurs.

Selon un mode de réalisation, ledit matériau cristallin ou semi-cristallin est une cire. Une cire, au sens de la présente invention, est un composé gras lipophile, solide à température ambiante (25°C), à changement d'état solide/liquide réversible, ayant une
30 température de fusion supérieure à 45°C et mieux supérieure à 55°C pouvant aller jusqu'à 200° C, et présentant à l'état solide une organisation cristalline anisotrope.

Les cires, au sens de la demande, sont celles généralement utilisées dans les domaines cosmétique et dermatologique ; elles sont notamment d'origine naturelle comme la cire d'abeilles, la cire de Carnauba, de Candellila, d'Ouricoury, du Japon, de fibres de liège
40 ou de canne à sucre, les cires de paraffine, de lignite, les cires microcristallines, la cire de lanoline, la cire de Montan, les ozokérites, les huiles hydrogénées comme l'huile de jojoba hydrogénée, mais aussi d'origine synthétique comme les cires de polyéthylène issues de la polymérisation de l'éthylène, les cires obtenues par synthèse de Fischer-Tropsch, les esters d'acides gras et les glycérides concrets à 40°C, les cires de silicone
45 comme les alkyle, alcoxy et/ou esters de poly(di)méthylsiloxane solide à 25°C. De préférence, on utilise des cires d'origine synthétique pour des raisons de reproductibilité supérieure à celle des cires d'origine naturelle. On peut choisir un mélange de cires, naturelles et/ou synthétiques.

Selon un autre mode de réalisation, indépendant ou non du mode de réalisation précédent, le matériau cristallin ou semi-cristallin est choisi parmi des polymères (semi-)cristallins. Par exemple, ledit matériau est choisi parmi des polyoléfines comme le

polyéthylène, des polyvinyls, des polyvinylidènes comme le polychlorure de vinylidène ou le polytétrafluoroéthylène, des polyacryliques, des polyméthacryliques, des alcools polyvinyliques, des polyamides comme la poly- β -alanine ou la lauroyl-lysine, des polyesters, des polyuréthanes, des polyéthers, des polyoxydes, des polysulfides, des polysulfones et leurs associations.

Selon un autre mode de réalisation, indépendant ou non des modes de réalisation précédents, le matériau est choisi parmi des composés minéraux. Par exemple, ledit matériau cristallin ou semi-cristallin est choisi parmi la silice, le dioxyde de titane, l'alumine, le talc, le mica, le kaolin, le nitrure de bore, les carbonates, l'hydroxyapatite, et leurs mélanges.

Galéniques

Selon l'invention, les compositions selon l'invention peuvent se présenter sous forme d'une émulsion simple ou multiple à phase continue huileuse ou aqueuse, de dispersion huileuse dans une phase aqueuse grâce à des vésicules contenant des lipides ioniques et/ou non ioniques. Elles peuvent, en outre, avoir l'aspect d'une crème plus ou moins fluide, d'une pâte plus ou moins visqueuse, d'une émulsion solide coulée dans un moule en forme de coupelle ou de stick. La viscosité dynamique de la composition, lorsque la composition est liquide, peut être choisie dans une large gamme allant de 0,001 à 800 Pa.s mesurée à 25°C avec un viscosimètre équipé d'un mobile tournant à 100 tour/min.

Dans un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition peut contenir une phase continue hydrophile, c'est-à-dire au moins un corps hydrophile, miscible ou soluble au moins en partie avec l'eau, qui peut être liquide, pâteux ou solide à température ambiante (25°C généralement) et à pression atmosphérique (760 mm Hg soit 1,013. 10⁵ Pa). En particulier, ladite composition peut comprendre ou se présenter notamment sous forme de suspension, dispersion ou solution dans l'eau ou un milieu hydroalcoolique, éventuellement épaissi, voire gélifié ; émulsion huile-dans-eau (H/E), ou multiple (E/H/E), sous forme de crème, de pâte ou même de solide ; gel aqueux ou hydroalcoolique ou mousse hydrophile ; gel émulsionné ; dispersion de vésicules notamment de lipides ioniques ou non ; lotion biphasé ou multiphasé ; spray. L'homme du métier pourra choisir la forme galénique appropriée, ainsi que sa méthode de préparation, sur la base de ses connaissances générales, en tenant compte d'une part de la nature des constituants utilisés, notamment de leur solubilité dans le support, et d'autre part de l'application envisagée pour la composition.

La composition selon l'invention peut se présenter sous la forme d'une composition teintée dermatologique ou de soin de la peau et/ou des lèvres, sous forme d'une composition de protection solaire ou d'hygiène corporelle notamment sous forme de produit déodorant. Elle peut notamment être utilisée comme base de soin pour la peau ou les lèvres.

La composition de l'invention peut également se présenter sous la forme d'un produit coloré de maquillage de la peau, en particulier un fond de teint, présentant éventuellement des propriétés de soin ou de traitement, un blush, un fard à joues, un fard à paupières, un produit anti-cerne, un eye-liner, un produit de maquillage du corps ; de maquillage des lèvres comme un rouge à lèvres, présentant éventuellement des propriétés de soin ou de traitement.

- Bien entendu la composition de l'invention doit être cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable. Par cosmétiquement acceptable, on entend au sens de l'invention une composition d'aspect, d'odeur, de goût et de toucher agréables. Par
- 5 dermatologiquement acceptable, on entend non toxique et susceptible d'être appliqué sur la peau ou les lèvres d'êtres humains.

Additifs

- 10 La composition selon l'invention peut comprendre, en outre, au moins une matière colorante. La matière colorante selon l'invention peut être choisie parmi les colorants lipophiles, les colorants hydrophiles, les pigments, les nacrés, habituellement utilisés dans les compositions cosmétiques ou dermatologiques, et leurs mélanges, tous ces
- 15 composés étant habituellement utilisés dans les compositions cosmétiques ou dermatologiques. Cette matière colorante est généralement présente à raison de 0,01 à 50 % du poids total de la composition, de préférence de 1 à 30 %.

- Les colorants liposolubles sont par exemple le rouge Soudan, le D&C Red 17, le D&C Green 6, le β -carotène, l'huile de soja, le brun Soudan, le D&C Yellow 11, le D&C Violet
- 20 2, le D&C orange 5, le jaune quinoléine, le rocou, ou leurs mélanges.

- Les pigments peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques, enrobés ou non, de taille usuelle ou nanométrique. Par pigments, il faut comprendre des particules insolubles dans le milieu, destinées à colorer et/ou opacifier la composition. On peut citer,
- 25 parmi les pigments minéraux, le dioxyde de titane, éventuellement traité en surface, les oxydes de zirconium ou de cérium, ainsi que les oxydes de fer ou de chrome, le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome et le bleu ferrique, et leurs mélanges. Parmi les pigments organiques, on peut citer le noir de carbone, les pigments de type D & C, et les laques à base de carmin de cochenille, de baryum, strontium, calcium,
- 30 aluminium, et leurs mélanges. Les pigments peuvent notamment être enrobés par au moins un composé siliconé tel que des polydiméthylsiloxanes et/ou par des polymères, notamment des polyéthylènes et/ou au moins un composé fluoré et/ou au moins un amino acide.. On peut ainsi citer les « oxydes SI » qui sont des pigments enrobés polyméthylhydrogénosiloxane vendus par la société Miyoshi.

- 35 Les pigments nacrés peuvent être choisis parmi les pigments nacrés blancs tels que le mica recouvert de titane ou d'oxychlorure de bismuth, les pigments nacrés colorés tels que le mica titane avec des oxydes de fer, le mica titane avec notamment du bleu ferrique ou de l'oxyde de chrome, le mica titane avec un pigment organique du type
- 40 précité ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth, et leurs mélanges.

- La composition de l'invention peut comprendre, en outre, tout additif usuellement utilisé dans le domaine concerné, choisi notamment parmi les antioxydants, les huiles
- 45 essentielles, les conservateurs, les parfums, les charges, les produits pâteux à température ambiante, les neutralisants, les polymères liposolubles ou dispersibles dans le milieu, les actifs cosmétiques ou dermatologiques comme par exemple des émoullients, des hydratants, des vitamines, des acides gras essentiels, des filtres solaires, des anti-radicaux libres, les dispersants comme l'acide poly(12-hydroxystéarique), et leurs
- 50 mélanges. Ces additifs peuvent être présents dans la composition à raison de 0,01 à 50%, et mieux de 0,01 à 30 %, en poids par rapport au poids total de la composition.

Avantageusement, la composition contient au moins un actif cosmétique ou dermatologique.

5 Bien entendu l'homme du métier veillera à choisir les éventuels additifs complémentaires et/ou leur quantité de telle manière que les propriétés avantageuses de la composition selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.

10 Avantageusement, la composition contient au moins un actif cosmétique et/ou un actif dermatologique et/ou au moins une matière colorante.

La composition peut, en outre contenir, au moins une charge (une ou plusieurs) en vue d'obtenir un produit mat, ce qui est notamment recherché pour les fonds de teint et en particulier, pour les fonds de teint ou crème de jour pour personnes à peau grasse. Par
15 "charge", on entend toute particule solide à température ambiante et pression atmosphérique, utilisée seule ou en association ne réagissant pas chimiquement avec les différents ingrédients de la composition et qui sont insolubles dans ces ingrédients, même lorsque ces ingrédients sont portés à une température supérieure à la température ambiante et notamment à leur température de ramollissement ou leur température de
20 fusion. Ces charges inertes présentent des températures de fusion au moins supérieure à 170°C et mieux supérieure à 200°C. Elles peuvent être absorbantes ou non, c'est-à-dire capables en particulier d'absorber les huiles de la composition ainsi que les substances biologiques sécrétées par la peau. De préférence, ces charges ont un diamètre apparent allant de 0,01 à 150 µm de préférence de 0,5 à 120 µm et mieux de 1
25 à 80 µm. Un diamètre apparent correspond au diamètre du cercle dans lequel s'inscrit la particule élémentaire selon sa plus petite dimension (épaisseur pour des lamelles).

Les charges utilisables dans la composition selon l'invention peuvent être minérales ou organiques, lamellaires, sphériques ou oblongues. On peut citer le talc, le mica, la silice,
30 le kaolin, les poudres de polyamide comme le Nylon® (Orgasol® de chez Atochem), les poudres de poly-β-alanine, les poudres de polyéthylène, les poudres de polymère acrylique et notamment de poly méthacrylate de méthyle (PMMA) comme celui vendu par Wackherr sous la référence Covabead LH-85 (granulométrie 10-12µm), les poudres de copolymères d'acide acrylique (Polytrap® de Dow Corning), les poudres de
35 polytétrafluoroéthylène (Téflon®), la lauroyl-lysine, le nitrure de bore, l'amidon, les microsphères creuses polymériques telles que celles de chlorure de polyvinylidène/acrylonitrile comme l'Expancel® (Nobel Industrie), les carbonates tel que le carbonate de calcium précipité, le carbonate et l'hydro-carbonate de magnésium, l'hydroxyapatite, les microsphères de silice creuses (Silica Beads® de Maprecos), les
40 microcapsules de verre, les microcapsules de céramique, les particules de polyester et leurs mélanges. Ces charges peuvent être traitées en surface notamment pour les rendre lipophiles.

La composition peut éventuellement contenir une ou plusieurs cires. Une cire, au sens de
45 la présente invention, est un composé gras lipophile, solide à température ambiante (25°C), à changement d'état solide/liquide réversible, ayant une température de fusion supérieure à 45°C et mieux supérieure à 55°C pouvant aller jusqu'à 200° C, et présentant à l'état solide une organisation cristalline anisotrope. Les cires, au sens de la demande, sont celles généralement utilisées dans les domaines cosmétique et dermatologique ;
50 elles sont notamment d'origine naturelle comme la cire d'abeilles, la cire de Carnauba, de Candellila, d'Ouricoury, du Japon, de fibres de liège ou de canne à sucre, les cires de paraffine, de lignite, les cires microcristallines, la cire de lanoline, la cire de Montan, les

ozokérites, les huiles hydrogénées comme l'huile de jojoba hydrogénée, mais aussi d'origine synthétique comme les cires de polyéthylène issues de la polymérisation de l'éthylène, les cires obtenues par synthèse de Fischer-Tropsch, les esters d'acides gras et les glycérides concrets à 40°C, les cires de silicone comme les alkyle, alcoxy et/ou esters de poly(di)méthylsiloxane solide à 40°C. De préférence, on utilise des cires d'origine synthétique pour des raisons de reproductibilité supérieure à celle des cires d'origine naturelle.

La composition selon l'invention contient, en outre, avantageusement au moins un composé gras pâteux à température ambiante. Par "corps gras pâteux" au sens de l'invention, on entend des corps gras ayant un point de fusion allant de 20 à 55 °C, de préférence 25 à 45°C, et/ou une viscosité à 40 °C allant de 0,1 à 40 Pa.s (1 à 400 poises), de préférence 0,5 à 25 Pa.s, mesurée au Contraves TV ou Rhéomat 80, équipé d'un mobile tournant à 240 tours/ minute. L'homme du métier peut choisir le mobile permettant de mesurer la viscosité, parmi les mobiles MS-r3 et MS-r4, sur la base de ses connaissances générales, de manière à pouvoir réaliser la mesure du composé pâteux testé.

Selon l'invention, on peut aussi utiliser un ou plusieurs corps gras pâteux. De préférence, ces corps gras sont des composés hydrocarbonés, éventuellement de type polymérique ; ils peuvent également être choisis parmi les composés siliconés et/ou fluorés ; il peut aussi se présenter sous forme d'un mélange de composés hydrocarbonés et/ou siliconés et/ou fluorés.

Parmi les composés pâteux susceptibles d'être utilisés dans la composition selon l'invention, on peut citer les lanolines et les dérivés de lanoline comme les lanolines acétylées ou les lanolines oxypropylénées, ayant une viscosité de 18 à 21 Pa.s, de préférence 19 à 20,5 Pa.s, et/ou un point de fusion de 30 à 45°C et leurs mélanges. On peut également utiliser des esters d'acides ou d'alcools gras, notamment ceux ayant 20 à 65 atomes de carbone (point de fusion de l'ordre de 20 à 35°C et/ou viscosité à 40 °C allant de 0,1 à 40 Pa.s) comme le citrate de tri-isostéaryle ou de cétyle ; le propionate d'arachidyle ; le polylaurate de vinyle ; les esters du cholestérol comme les triglycérides d'origine végétale tels que les huiles végétales hydrogénées, les polyesters visqueux comme l'acide poly(12-hydroxystéarique) et leurs mélanges. Comme triglycérides d'origine végétale, on peut utiliser les dérivés d'huile de ricin hydrogénée, tels que le "THIXINR" de Rheox.

On peut aussi citer les corps gras pâteux siliconés tels que les polydiméthylsiloxanes (PDMS) ayant des chaînes pendantes du type alkyle ou alcoxy ayant de 8 à 24 atomes de carbone, et un point de fusion de 20-55°C, comme les stearyl dimethicones notamment ceux vendus par la société Dow Corning sous les noms commerciaux de DC2503 et DC25514, et leurs mélanges.

Le ou les corps gras pâteux peuvent être présents à raison de 0,1 à 60% en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence à raison de 1-45% en poids et encore plus préférentiellement à raison de 2-30% en poids, dans la composition, s'ils sont présents.

Dans un mode de réalisation de l'invention, la composition de l'invention contient avantageusement une phase aqueuse liquide comportant en particulier de l'eau et des solvants miscibles à l'eau en toute proportion comme les polyols (glycérol, diglycérine, éthylène glycol), les monoalcools inférieurs en C_2 à C_6 , l'acétone, la dicétone, et leurs mélanges. La phase aqueuse peut représenter de 0 à 75 % du poids total de la composition et mieux de 5 à 50 %.

Dans un autre mode de réalisation de l'invention, la phase grasse liquide dans laquelle est dispersé le polymère, peut être constituée de toute huile cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable, et de façon plus générale physiologiquement acceptable, notamment choisie parmi les huiles d'origine minérale, animale, végétale ou synthétique, carbonées, hydrocarbonées, fluorées et/ou siliconées, seules ou en mélange dans la mesure où elles forment un mélange homogène et stable et où elles sont compatibles avec l'utilisation envisagée.

Par "phase grasse liquide", on entend tout milieu non aqueux liquide à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique.

Comme phase grasse liquide utilisable dans l'invention, on peut ainsi citer les huiles hydrocarbonées telles que l'huile de paraffine ou de vaseline, l'huile de vison, de tortue, de soja, le perhydrosqualène, l'huile d'amande douce, de calophyllum, de palme, de pépins de raisin, de sésame, de maïs, de parléam, d'arara, de colza, de tournesol, de coton, d'abricot, de ricin, d'avocat, de jojoba, d'olive ou de germes de céréales ; des esters d'acide lanolique, d'acide oléique, d'acide laurique, d'acide stéarique ; les esters gras, tels que le myristate d'isopropyle, le palmitate d'isopropyle, le stéarate de butyle, le laurate d'hexyle, l'adipate de diisopropyle, l'isononate d'isononyl, le palmitate de 2-éthylhexyle, le laurate de 2-hexyl-décyle, le palmitate de 2-octyl-décyle, le myristate ou le lactate de 2-octyl-dodécyle, le succinate de 2-diéthylhexyle, le malate de diisostéaryle, le triisostéarate de glycérine ou de diglycérine ; les acides gras supérieurs tels que l'acide myristique, l'acide palmitique, l'acide stéarique, l'acide béhénique, l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linoléique ou l'acide isostéarique ; les alcools gras supérieurs tels que le cétanol, l'alcool stéarylique ou l'alcool oléique, l'alcool linoléique ou linoléique, l'alcool isostéarique ou l'octyl dodécanol ; les huiles siliconées telles que les polydiméthylsiloxanes (PDMS), éventuellement phénylés telles que les phényltriméthicones, ou éventuellement substitués par des groupements aliphatiques et/ou aromatiques, éventuellement fluorés, ou par des groupements fonctionnels tels que des groupements hydroxyle, thiol et/ou amine ; les polysiloxanes modifiés par des acides gras, des alcools gras ou des polyoxyalkylènes, les silicones fluorées, les huiles perfluorées.

On peut éventuellement utiliser une ou plusieurs huiles volatiles à température ambiante. Par "phase huile volatile", on entend tout milieu non aqueux susceptible de s'évaporer de la peau ou des lèvres ou des fibres, à température ambiante. Cette phase volatile comporte en particulier des huiles ayant une pression de vapeur à température ambiante et pression atmosphérique allant de 10^{-3} à 300mm de Hg (0,13 Pa à 40 000 Pa). Ces huiles volatiles facilitent, notamment, l'application de la composition sur la peau, les muqueuses, les fibres kératiniques. Ces huiles peuvent être des huiles hydrocarbonées, des huiles siliconées comportant éventuellement des groupements alkyle ou alkoxy pendants ou en bout de chaîne siliconée, les huiles fluorées.

Comme huile de silicone volatile utilisable dans l'invention, on peut citer les silicones linéaires ou cycliques ayant de 2 à 7 atomes de silicium, ces silicones comportant

éventuellement des groupes alkyle ou alkoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone ainsi que les isoparaffines en C_8 - C_{16} . Ces huiles volatiles représentent notamment de 5 à 97,5 % du poids total de la composition, et mieux de 20 à 75 %. Comme huile volatile utilisable dans l'invention, on peut citer notamment l'octaméthylcyclotétrasiloxane, le
5 décaméthylcyclopentasiloxane, l'hexadécaméthylcyclohexasiloxane, l'heptaméthylhexyltrisiloxane, l'heptaméthyl-octyltrisiloxane ou les isoparaffines en C_8 - C_{16} telles que les 'ISOPARS', les PERMETYLS et notamment l'isododécane.

10 Selon l'invention, la phase grasse liquide décrite ci-dessus peut constituer une phase continue de la composition ou bien une phase dispersée. Une autre phase éventuelle est une phase aqueuse contenant de l'eau et éventuellement des solvants hydrosolubles comme des alcools inférieurs.

15 Avantageusement, la composition de l'invention est du type E/H ou H/E.

Ces émulsions peuvent être obtenues en utilisant un tensioactif ou un mélange de tensioactifs dont le HLB (balance hydrophile/lipophile) est adapté au sens de l'émulsion.

20 Comme tensioactif utilisable dans l'invention, adapté à l'obtention d'une émulsion E/H on peut citer ceux ayant un HLB inférieur 7 et notamment les ester d'acides gras de polyols comme les mono-, di-, tri- ou sesqui-oléates ou stéarates de sorbitol ou de glycérol, les laurates de glycérol ou de polyéthylène glycol ; les alkyl ou alkoxy diméthicones copolyols à chaîne alkyle ou alkoxy pendante ou en bout de squelette siliconé ayant par exemple de 6 à 22 atomes de carbone. Comme tensioactif utilisable dans l'invention pour
25 l'obtention d'une émulsion H/E on peut citer ceux ayant un HLB supérieur à 7 comme les esters d'acides gras de polyéthylène glycol (monostéarate ou monolaurate de polyéthylène glycol) ; les esters d'acides gras (stéarate, oléate) de sorbitol polyoxyéthylénés ; les alkyl (lauryl, cétyl, stéaryl, octyl) éthers polyoxyéthylénés et les diméthicones copolyols ; et leurs mélanges. De façon générale, on peut utiliser tout
30 tensioactif ionique (cationique ou anionique) amphotère et tout tensioactif non ionique, bien connu de l'homme du métier.

35 La composition selon l'invention peut être fabriquée par les procédés connus, généralement utilisés dans le domaine cosmétique ou dermatologique.

Plus préférentiellement, la composition est une composition de fond de teint ou de rouge à lèvres ou d'eye-liner ou de fard à paupières ou de fard à joues.

40 L'invention a encore pour objet un procédé cosmétique de soin et/ou de maquillage de la peau et/ou des fibres kératiniques des êtres humains, comprenant l'application sur la peau et/ou les fibres kératiniques d'une composition notamment cosmétique telle que définie ci-dessus.

45 L'invention a aussi pour objet l'utilisation d'au moins une dispersion de particules comprenant une phase au moins en partie externe comportant au moins un polymère souple, de température de transition vitreuse inférieure ou égale à 60°C, de préférence inférieure ou égale à 40°C, et une phase au moins en partie interne de type rigide, qui est un matériau cristallin ou semi-cristallin, fonctionnalisé, de point de fusion supérieur à 40°C, de préférence supérieur à 60°C, et qui est tel que le polymère souple est fixé au
50 moins partiellement par greffage chimique sur ladite phase, dans une composition cosmétique ou pour la fabrication d'une composition physiologiquement acceptable, pour

améliorer la tenue et le confort d'un film de ladite composition, appliqué sur les matières kératiniques.

5 Par « matières kératiniques », on entend la peau telles que les lèvres, ainsi que les fibres kératiniques tels que les cils, les sourcils ou les cheveux.

10 L'invention a aussi pour objet l'utilisation d'au moins une dispersion de particules comprenant une phase au moins en partie externe comportant au moins un polymère souple, de température de transition vitreuse inférieure ou égale à 60°C, de préférence inférieure ou égale à 40°C, et une phase au moins en partie interne de type rigide, qui est un matériau cristallin ou semi-cristallin, fonctionnalisé, de point de fusion supérieur à 40°C, de préférence supérieur à 60°C, et qui est tel que le polymère souple est fixé au moins partiellement par greffage chimique sur ladite phase, dans une composition cosmétique ou pour la fabrication d'une composition physiologiquement acceptable, pour
15 diminuer le transfert et/ou le dépôt de traces d'un film de ladite composition, appliqué sur les matières kératiniques, sur un support mis au contact dudit film.

L'invention est illustrée plus en détail dans l'exemple suivant de fond de teint. Les
20 pourcentages sont donnés en pourcentage massique.

Exemple : Fond de teint

25 On choisit des particules de structure coeur/écorce tel que la phase externe est formée de polymères et que la température de fusion du coeur soit supérieure à 50°C et la température de transition vitreuse de l'écorce soit inférieure à 40°C avec un ratio coeur/écorce 50/50. On prépare la formulation A de fond de teint de composition suivante :

30	particules structurées (extrait sec)	20%
	pigments	7%
	dispersant (vendu sous le nom commercial Tamol731DP par la Société Rohm & Haas)	0,02%
	eau	qsp

35 D'autre part, on prépare une formule témoin B sans particules structurées de composition suivante :

	pigments	7%
40	dispersant (vendu sous le nom commercial Tamol731DP par la Société Rohm & Haas)	0,02%
	eau	qsp

Après maquillage, la formulation A présente des propriétés de tenue et de non transfert remarquables tout en étant confortable à la différence de la formule témoin qui transfère
45 et ne tient pas.

REVENDICATIONS

- 5 1. Composition cosmétique de maquillage et/ou de soin des fibres kératiniques et/ou de la peau, comprenant au moins une dispersion de particules comprenant au moins une phase de type souple au moins en partie externe comportant au moins un polymère souple, de température de transition vitreuse inférieure ou égale à 60°C, de préférence inférieure ou égale à 45°C, et au moins une phase de type rigide au moins en partie interne qui est un matériau cristallin ou semi-cristallin, fonctionnalisé,
10 de point de fusion supérieur à 40°C, de préférence supérieur à 60°C, et qui est tel que le polymère souple est fixé au moins partiellement par greffage chimique sur ladite phase de type rigide.
- 15 2. Composition selon la revendication 1 telle que ledit souple est choisi parmi des polyacryliques, des polyméthacryliques, des polysiloxanes, des polyamides, des polyuréthannes, des polyoléfines, des polyester, des polyvinyléthers, des polyvinylthioéthers, des polyoxydes et leurs associations.
- 20 3. Composition selon l'une des revendications 1 ou 2 telle que les particules sont filmogènes.
- 25 4. Composition selon la revendication précédente telle que le film obtenu après séchage de la composition est tel qu'il a une contrainte maximale en traction (pour un % d'élongation inférieur à 100%) inférieure ou égale à 10MPa, de préférence inférieure ou égale à 5MPa.
5. Composition selon l'une des revendication précédentes telle que les particules ont une taille de 1 nm à 10 µm, de préférence de 10 nm à 1 µm.
- 30 6. Composition selon l'une des revendications précédentes telle que la phase de type souple représente au moins 1%, de préférence au moins 5%, et de façon encore plus préférée au moins 10%, voire 25%, et jusqu'à 99,999%, en volume par rapport au volume total de la particule.
- 35 7. Composition selon l'une des revendication précédentes telle que la dispersion de particules est une dispersion en milieu hydrophile.
8. Composition selon la revendication précédente telle que la dispersion est une dispersion aqueuse.
- 40 9. Composition selon l'une des revendications 1 à 6 telle que la dispersion de particules est une dispersion en milieu lipophile.
- 45 10. Composition selon l'une des revendications précédentes telle que ledit matériau cristallin ou semi-cristallin est une cire.
- 50 11. Composition selon l'une des revendications 1 à 9 telle que le matériau cristallin ou semi-cristallin est choisi parmi des polyoléfines, des polyvinyls, des polyvinylidènes, des polyacryliques, des polyméthacryliques, des alcools polyvinyliques, des polyamides, des polyester, des polyuréthannes, des polyéthers, des polyoxydes, des polysulfides, des polysulfones et leurs associations.

12. Composition selon l'une des revendications 1 à 9 telle que le matériau cristallin ou semi-cristallin est choisi parmi la silice, le dioxyde de titane, l'alumine, le talc, le mica, le kaolin, le nitrure de bore, les carbonates, l'hydroxyapatite, et leurs mélanges.
- 5 13. Composition selon l'une des revendications précédentes telle que ladite composition comprend de 0,01 à 50% d'au moins une matière colorante.
14. Composition selon l'une des revendications précédentes telle que ladite composition comprend de 0,01 à 50% d'au moins un additif.
- 10 15. Composition selon la revendication précédente telle que ledit additif est choisi parmi les antioxydants, les huiles essentielles, les conservateurs, les parfums, les charges, les produits pâteux à température ambiante, les neutralisants, les polymères liposolubles ou dispersibles dans le milieu, les actifs cosmétiques ou dermatologiques comme par exemple des émollients, des hydratants, des vitamines, des acides gras essentiels, des filtres solaires, des anti-radicaux libres, les dispersants et leurs mélanges.
- 15 16. Composition selon l'une des revendications précédentes telle que ladite composition est un produit de maquillage des lèvres, un produit de soin et/ou de traitement du visage et/ou du corps, un fond de teint, un produit anti-cernes, un fard à paupières, un fard à joues, un produit de tatouage éphémère, un déodorant, un shampooing, un après-shampooings, un produit de maquillage des yeux, ou un produit de soin et de maquillage des fibres kératiniques.
- 20 17. Composition selon la revendication précédente qui est une composition de fond de teint ou de rouge à lèvres ou d'eye-liner ou de fard à paupières ou de fard à joues.
- 25 18. Procédé cosmétique de soin et/ou de maquillage de la peau et/ou des fibres kératiniques des êtres humains, comprenant l'application sur la peau et/ou les fibres kératiniques d'une composition cosmétique selon l'une des revendications précédentes.
- 30 19. Utilisation d'au moins une dispersion de particules comprenant une phase au moins en partie externe comportant au moins un polymère souple, de température de transition vitreuse inférieure ou égale à 60°C, de préférence inférieure ou égale à 40°C, et une phase au moins en partie interne de type rigide, qui est un matériau cristallin ou semi-cristallin, fonctionnalisé, de point de fusion supérieur à 40°C, de préférence supérieur à 60°C, et qui est tel que le polymère souple est fixé au moins partiellement par greffage chimique sur ladite phase, dans une composition cosmétique ou pour la fabrication d'une composition physiologiquement acceptable, pour améliorer la tenue et le confort d'un film de ladite composition, appliqué sur les matières kératiniques.
- 35 40 20. Utilisation d'au moins une dispersion de particules comprenant une phase au moins en partie externe comportant au moins un polymère souple, de température de transition vitreuse inférieure ou égale à 60°C, de préférence inférieure ou égale à 40°C, et une phase au moins en partie interne de type rigide, qui est un matériau cristallin ou semi-cristallin, fonctionnalisé, de point de fusion supérieur à 40°C, de préférence supérieur à 60°C, et qui est tel que le polymère souple est fixé au moins partiellement par greffage chimique sur ladite phase, dans une composition cosmétique ou pour la fabrication d'une composition physiologiquement acceptable,
- 45 50

pour diminuer le transfert et/ou le dépôt de traces d'un film de ladite composition, appliqué sur les matières kératiniques, sur un support mis au contact dudit film.



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2827160

N° d'enregistrement
nationalFA 608191
FR 0109498

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	EP 0 424 112 A (KAO CORP) 24 avril 1991 (1991-04-24) * page 2, ligne 30 - ligne 42 *	1-20	A61K7/02
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 342 (C-0966), 24 juillet 1992 (1992-07-24) & JP 04 103510 A (KAO CORP), 6 avril 1992 (1992-04-06) * abrégé *	1-20	
X	US 5 922 334 A (KRASNANSKY ROBERT ET AL) 13 juillet 1999 (1999-07-13) * revendications *	1-20	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			A61K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
23 mai 2002		Decorte, D	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

1

EPO FORM 1503 12/99 (P04C14)

2827160

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0109498 FA 608191**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 23-05-2002
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0424112 A	24-04-1991	JP 1826850 C	28-02-1994
		JP 3133916 A	07-06-1991
		JP 5034327 B	21-05-1993
		EP 0424112 A2	24-04-1991
JP 04103510 A	06-04-1992	JP 2857238 B2	17-02-1999
US 5922334 A	13-07-1999	AUCUN	

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82